

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-302156

(43)Date of publication of application : 25.11.1997

(51)Int.Cl.

C08L 23/00
C08L 23/00
C08K 5/01
C08K 5/14
C08L 15/00
C08L 23/04
// C08F 8/00

(21)Application number : 08-137421

(71)Applicant : JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO
LTD

(22)Date of filing : 08.05.1996

(72)Inventor : MIZUNO YOSHIHISA
HASEGAWA TORU
YASUDA TADASHI

(54) THERMOPLASTIC ELASTOMER COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a thermoplastic elastomer composition having excellent balance of mechanical strength and elastic recovery and excellent in flexibility and fluidity, and useful as interior and exterior members of an automotive by dynamically heat-treating a specific composition in the presence of a crosslinking agent for rubber.

SOLUTION: This thermoplastic elastomer composition is obtained by dynamically heat-treating a composition comprising (A) 10-90wt.% of olefinic copolymer rubber such as ethylene-propylene copolymer rubber, (B) 1-80wt.% of a hydrogenated diene-based polymer, (C) 180wt.% of a crystalline α -olefinic polymer containing a 3C α olefin as a main component, (D) 1-80wt.% of an ethylenic polymer (a total of the components A to D is 100wt.%) and (E) 0-200pts.-wt. of a mineral oil-based softening agent such as a naphthene oil to 100 pts.wt. of a total amount of the components A to D in the presence of a crosslinking agent for rubber such as dicumyl peroxide.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 26.04.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3601185

[Date of registration] 01.10.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-302156

(43) 公開日 平成9年(1997)11月25日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 23/00	L C D		C 0 8 L 23/00	L C D
	L C B			L C B
C 0 8 K 5/01	K E H		C 0 8 K 5/01	K E H
5/14	K E S		5/14	K E S
C 0 8 L 15/00	L B G		C 0 8 L 15/00	L B G

審査請求 未請求 請求項の数1 F D (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平8-137421

(22) 出願日 平成8年(1996)5月8日

(71) 出願人 000004178

日本合成ゴム株式会社
東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 水野 善久

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

(72) 発明者 長谷川 亨

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

(72) 発明者 安田 直史

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 白井 重隆

(54) 【発明の名称】 熱可塑性エラストマー組成物

(57) 【要約】

【課題】 機械的強度を損なうことなく、柔軟性、流動性に優れた、熱可塑性エラストマー組成物を提供すること。

【解決手段】 オレフィン系共重合ゴム、水添ジエン系重合体、炭素数3以上の α -オレフィンの主成分とする結晶性 α -オレフィン系重合体およびエチレン系重合体、さらに必要に応じて鉱物油系軟化剤を、ゴム用の架橋剤の存在下で動的に熱処理して得られる熱可塑性エラストマー組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (イ) オレフィン系共重合ゴム10～90重量%、(ロ) 水添ジエン系重合体1～80重量%、(ハ) 炭素数3以上の α -オレフィンを主成分とする結晶性 α -オレフィン系重合体1～80重量%、(ニ) エチレン系重合体1～80重量%〔ただし、(イ)+(ロ)+(ハ)+(ニ)=100重量%〕、および(ホ) 鉱物油系軟化剤を、上記(イ)～(ニ)成分の合計量100重量部に対して0～200重量部を配合した組成物を、ゴム用架橋剤の存在下で動的に熱処理してなる、熱可塑性エラストマー組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、熱可塑性エラストマー組成物に関し、さらに詳細にはオレフィン系共重合ゴムと炭素数3以上の α -オレフィンを主成分とする結晶性 α -オレフィン系共重合体に、水添ジエン系重合体およびエチレン系重合体を配合し、ゴム用架橋剤の存在下で動的に熱処理することにより得られる、高強度を有しかつ柔軟で流動性に富んだ熱可塑性エラストマー組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】軟質の塩化ビニル系樹脂(PVC)は、機械的強度と柔軟性のバランスが良く、コストパフォーマンスに優れた材料であるが、地球環境といった観点よりその使用が制限され、その一部がオレフィン系の熱可塑性エラストマーなどへの代替が進んでいる。従来より、オレフィン系熱可塑性エラストマー組成物は、既知の方法によりゴム部分を動的に硬化させることにより得られている。この方法により、EPMおよび/またはEPDMの持つ耐寒性、耐候性、耐薬品性を損なうことなく、弾性回復性に優れた熱可塑性エラストマー組成物を得ることが可能である。しかしながら、上記のような動的に架橋された熱可塑性エラストマー組成物は、オレフィン系樹脂とオレフィン系ゴムの相溶性が不十分で、ゴム部分に架橋を施しているにも係わらず、十分な機械的強度を得ることが困難である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来技術の課題を背景になされたもので、弾性回復性と、機械的強度のバランスのとれた熱可塑性エラストマー組成物を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、(イ) オレフィン系共重合ゴム10～90重量%、(ロ) 水添ジエン系重合体1～80重量%、(ハ) 炭素数3以上の α -オレフィンを主成分とする結晶性 α -オレフィン系重合体1～80重量%、(ニ) エチレン系重合体1～80重量%〔ただし、(イ)+(ロ)+(ハ)+(ニ)=100重量%〕、および(ホ) 鉱物油系軟化剤を、上記(イ)

～(ニ)成分の合計量100重量部に対して0～200重量部を配合した組成物を、ゴム用架橋剤の存在下で動的に熱処理してなる、熱可塑性エラストマー組成物を提供するものである。

【0005】

【発明の実施の形態】本発明の(イ) オレフィン系共重合ゴムとしては、例えば、エチレン・プロピレン共重合ゴム、エチレン・プロピレン・非共役ジエン三元共重合ゴム、エチレン・1-ブテン共重合ゴム、エチレン・1-ブテン・非共役ジエン三元共重合ゴムのような、エチレンと炭素数3以上の α -オレフィンを主成分とする無定形の弾性共重合体が挙げられる。

【0006】上記非共役ジエンとしては、例えば、1, 4-ペンタジエン、1, 4-ヘキサジエン、1, 5-ヘキサジエン、1, 7-オクタジエン、1, 9-デカジエン、3, 6-ジメチル-1, 7-オクタジエン、4, 5-ジメチル-1, 7-オクタジエン、5-メチル-1, 8-ノナジエン、ジシクロペンタジエン、5-エチリデンノルボルネン、5-ビニル-2-ノルボルネン、2, 5-ノルボルナジエンなどを挙げることができ、特に1, 4-ヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネンが好ましい。

【0007】これらの(イ) オレフィン系共重合ゴムにおいて、炭素数3以上の α -オレフィンが10重量%以上の割合で共重合されていることが好ましい。また、非共役ジエンとしては、エチリデンノルボルネン、ジシクロペンタジエン、1, 4-ヘキサジエンが好ましく、ヨウ素価表示で40以下となるような量、存在することが好ましい。

(イ) オレフィン系共重合ゴムにおいて、エチレン成分の含有量が90重量%より多くなり、 α -オレフィン成分の含有量が10重量%未満では、該共重合ゴムの柔軟性が不足し好ましくない。また、(イ) オレフィン系共重合ゴムのムーニー粘度(M_{L1+4}、100℃)は、10～500、好ましくは30～400であることが望ましい。このムーニー粘度が、10より小さいと強度が低くなり、一方、500より大きいと、(ロ)、(ハ)および(ニ)成分との分散不良が生じ好ましくない。

【0008】(イ) オレフィン系共重合ゴムの重合方法は特に制限されないが、バナジウム系触媒、チタン系触媒、メタロセン系触媒などの公知の触媒の存在下で重合される。また、(イ) オレフィン系共重合ゴムの水素原子の一部が、塩素原子、臭素原子などのハロゲン原子で置換されたハロゲン化共重合ゴム、あるいはこのオレフィン系共重合ゴム、ハロゲン化共重合ゴムに対して、塩化ビニル、酢酸ビニル、(メタ)アクリル酸もしくはその誘導体〔例えば、メチル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミドなど〕、マレイン酸もしくはその誘導体(例えば、無水マレイン酸、マレイミド、マレイン酸ジメチルなど)、

共役ジエン（例えば、ブタジエン、イソプレン、クロロプレンなど）などの不飽和モノマーがグラフト重合したグラフト共重合体などを使用することもできる。これらの（イ）オレフィン系共重合ゴムは、1種単独で使用することも、あるいは2種以上を混合して用いることもできる。

【0009】次に、（ロ）水添ジエン系重合体は、共役ジエンを主体とする共役ジエン系重合体を水素添加したものであり、例えば、共役ジエンの単独重合体、共役ジエンと芳香族ビニル化合物のランダム共重合体、芳香族ビニル化合物の重合体ブロックと共役ジエンの重合体ブロックからなるブロック共重合体、芳香族ビニル化合物の重合体ブロックと共役ジエン／芳香族ビニル化合物の共重合体ブロックからなるブロック共重合体、共役ジエンの重合体ブロックと共役ジエン／芳香族ビニル化合物の共重合体ブロックからなる共重合体ブロック、もしくはこれらの官能基変性体などの共役ジエン系重合体の、水素添加物が挙げられる。

【0010】これらの各種水素添加物は、いずれも本発明の（ロ）成分として好適に用いられるが、特に以下の（ロー1）、（ロー2）、あるいは（ロー3）に示す水添ジエン系重合体は、（ロ）成分として特に好適に用いられる。以下の本発明の（ロ）水添ジエン系重合体の説明は、下記に示す水添ジエン系重合体（ロー1）、（ロー2）、（ロー3）を例にして説明する。

【0011】（ロー1）成分

（ロー1）成分は、共役ジエンと芳香族ビニル化合物のランダム共重合部分を主体とする重合体を水素添加することにより得られる水添ジエン系重合体である。

【0012】ここで、（ロー1）成分に用いられる共役ジエンとしては、1, 3-ブタジエン、イソプレン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、2-メチル-1, 3-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエン、4, 5-ジエチル-1, 3-オクタジエン、3-ブチル-1, 3-オクタジエン、クロロプレンなどが挙げられるが、工業的に利用でき、また、物性の優れた水添ジエン系重合体を得るには、1, 3-ブタジエン、イソプレン、1, 3-ペンタジエンが好ましく、1, 3-ブタジエン、イソプレンが特に好ましい。

【0013】また、芳香族ビニル化合物としては、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、t-ブチルスチレン、ジビニルベンゼン、N, N-ジメチル-p-アミノエチルスチレン、N, N-ジエチル-p-アミノエチルスチレン、ビニルピリジンなどが挙げられ、より好ましくはスチレン、 α -メチルスチレンであり、これらは1種単独であるいは2種以上併用して使用することができる。

【0014】水添前重合体において、ランダム共重合部分の水添前重合体中での割合は、好ましくは50重量%以上、さらに好ましくは60重量%以上であり、50重

量%未満では、柔軟性が低下する。また、上記ランダム共重合部分において、ランダム共重合部分中の全共役ジエン単位に対する側鎖に不飽和結合〔1, 2-結合および3, 4-結合（以下「ビニル結合」ともいう）を有する共役ジエンの割合は、好ましくは15%以上、さらに好ましくは20%以上であり、15%未満の場合には、柔軟性が充分ではなく、好ましくない。水添前重合体を構成する共役ジエン／芳香族ビニル化合物の割合は、本発明においては特に限定されるものではないが、好ましくは95/5~40/60重量%、さらに好ましくは93/7~50/50重量%である。

【0015】本発明の（ロー1）成分は、上記のように、ランダム共重合部分を主体とする重合体を水素添加することによって得られるが、水添前重合体の分子鎖中に、下記のような重合体ブロックが含まれていてもよい。水添前重合体中に含まれていてもよい重合体ブロックとしては、芳香族ビニル化合物重合体、1, 4-結合を主体とするポリブタジエン重合体、および芳香族ビニル化合物と共役ジエンからなり、芳香族ビニル化合物が漸増するテーパー状重合体などが挙げられる。これらの重合体ブロックが存在すると、（ロー1）成分の物性上の特徴は若干損なわれるものの、材料のブロッキング性が低下することにより、取り扱い性が向上するため、工業的に有用な場合がある。水添前重合体における上記重合体ブロックの全分子鎖中の割合は、特に限定されるものではないが、50重量%以下が好ましく、40重量%以下がさらに好ましい。50重量%を超える場合、柔軟性の低下が大きくなる。

【0016】上記水添前重合体は、カップリング剤の使用により、重合体分子鎖がカップリング剤残基を介して、延長または分岐された重合体であってもよい。この際のカップリング剤としては、例えばアジピン酸ジエチル、ジビニルベンゼン、メチルジクロロシラン、四塩化ケイ素、ブチルトリクロロケイ素、テトラクロロスズ、ブチルトリクロロスズ、ジメチルジクロロケイ素、テトラクロロゲルマニウム、1, 2-ジブプロモエタン、1, 4-クロロメチルベンゼン、ビス（トリクロロシリル）エタン、エポキシ化アマニ油、トリレンジイソシアネート、1, 2, 4-ベンゼントリイソシアネートなどが挙げられる。

【0017】本発明の（ロー1）水添ジエン系重合体において、分子鎖中の共役ジエン部分の二重結合の水素添加率は、好ましくは80%以上、さらに好ましい85%以上、特に好ましくは90%以上である。80%未満では、耐候性が不充分となる。また、本発明の（ロー1）水添ジエン系重合体は、数平均分子量が好ましくは5万~70万、さらに好ましくは5万~60万であり、5万未満では、機械的強度が不充分であり、一方、70万を超えると、流動性が不足し、成形加工性が不充分なものとなる。（ロー1）成分は、例えば、特開平3-725

12号公報に開示されている方法によって得ることができる。

【0018】(ロー2)成分

(ロー2)成分は、下記の(A)、(B)および(C)の各ブロックを主成分とするブロック共重合体を水素添加した水添ジエン系重合体である。

【0019】ここで、(ロー2)成分を得るために用いられる芳香族ビニル化合物、共役ジエンは、上記(ロー1)成分を得るために用いられるものと同様である。

(ロー2)水添ジエン系重合体を構成する好ましい

(A)ブロックは、芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックであり、詳細には、芳香族ビニル化合物の単独重合体、あるいは芳香族ビニル化合物を(A)ブロック中に90重量%以上有する共役ジエンとの共重合体の共役ジエン部分の80%以上が水素添加された重合体ブロックである。(A)ブロック中の芳香族ビニル化合物が90重量%未満では、強度、耐候性が低下する。

(ロー2)成分中の(A)ブロックの好ましい含量は、5~60重量%、さらに好ましくは10~55重量%である。5重量%未満では、耐熱性、機械的強度が劣り、一方、60重量%を超えると、加工性、柔軟性が劣る。また、(A)ブロックの好ましい数平均分子量は、0.2万~4.2万である。

【0020】また、(ロー2)水添ジエン系重合体を構成する(B)ブロックの好ましい含量は、30~90重量%、さらに好ましくは35~80重量%であり、30重量%未満では、柔軟性が低下し、一方、90重量%を超えると、加工性、機械的強度が低下する。(B)ブロックに含まれる水素添加前の共役ジエン部分のビニル結合含量は、好ましくは25~95%、さらに好ましくは30~90%である。(B)ブロックとなる水素添加前の共役ジエンブロックのうち、例えば、共役ジエンがブタジエンの場合、ビニル結合含量が25%未満では、水素添加されると、ポリエチレン連鎖が生成し、ゴムの性質が失われ、一方、95%を超えると、水素添加されると、ガラス転移温度が高くなり、ゴムの性質が失われ、好ましくない。(B)ブロックの好ましい数平均分子量は、好ましくは1.5万~6.3万、さらに好ましくは3.5万~4.2万である。また、(B)ブロックの共役ジエン部分の二重結合の水素添加率は、80%以上である。

【0021】さらに、(ロー2)成分を得るための水添前重合体を構成する(C)ブロックは、ビニル結合含量が25%未満、好ましくは20%未満のポリブタジエン重合体ブロックである。ビニル結合含量が25%以上では、水素添加されると、樹脂的性質が失われ、またブロック共重合体としての熱可塑性エラストマーの性質が失われる。上記水添前重合体中における(C)ブロックの含量は、5~60重量%、好ましくは5~50重量%である。(C)ブロックの含量が5重量%未満では、(ロ

ー2)成分の力学的性質が劣り、一方、60重量%を超えると、ゴムの性質が失われ好ましくない。(C)ブロックの好ましい数平均分子量は、0.25万~4.2万であり、また、ポリブタジエンブロックのブタジエン部分の二重結合の水素添加率は、80%以上である。

【0022】(ロー2)を構成する水添前重合体は、カップリング剤を添加することにより、下記一般式で表されるような、重合体分子鎖が延長または分岐されたブロック共重合体であってもよい。

$[(A)-(B)-(C)]_n-X$ 、または $[(A)-(B)-(C)]_nX[(A)-(B)]$

[式中、(A)、(B)、(C)は上記に同じ。nは2~4の整数、Xはカップリング剤残基を示す。]

この際のカップリング剤としては、上記(ロー1)成分で使用されるものと同様である。

【0023】以上の(ロー2)水添ジエン系重合体を構成する水添前重合体が水素添加されることにより、該重合体の共役ジエン部分の二重結合が飽和されることによって、水添ジエン系重合体である(ロー2)成分が得られる。ここで、共役ジエンの二重結合は、その80%以上が水素添加されていることが必要であり、好ましくは90%以上、さらに好ましくは95~100%である。共役ジエン部分の二重結合の水素添加率が80%未満では、熱可塑性エラストマー組成物の熱安定性、耐久性が劣る。また、(ロー2)成分の数平均分子量は、5万~70万であり、好ましくは10万~60万である。5万未満では、耐熱性、強度、流動性、加工性が低下し、一方、70万を超えると、流動性、加工性、柔軟性が劣る。(ロー2)成分は、例えば、特開平2-133406号公報に開示されている方法によって得ることができる。

【0024】(ロー3)成分

(ロー3)水添ジエン系重合体は、(D)ビニル結合含量が25%以下であるポリブタジエン重合体ブロックと、(E)共役ジエン重合体ブロックもしくは芳香族ビニル化合物と共役ジエンとの共重合体ブロックであって、共役ジエン部分のビニル結合含量が25~95%である重合体ブロックとが、(D)-(E)-(D)、または(D)-(E)のように配列された直鎖状あるいは分岐状のブロック共重合体の二重結合部分を80%以上水素添加することにより得られるものである。

【0025】ここで、(ロー3)成分を得るために用いられる芳香族ビニル化合物、共役ジエンは、(ロー1)成分に使用されるものと同様である。(ロー3)成分中の(D)ブロックは、水素添加により通常の低密度ポリエチレン(LDPE)に類似の構造を示す結晶性の重合体ブロックとなる。(D)ブロック中のビニル結合含量は、通常、25%以下であるが、好ましくは20%以下、さらに好ましくは15%以下である。(D)ブロック中のビニル結合含量が25%を超えると、水素添加後

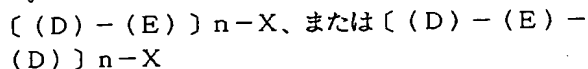
の結晶融点の硬化が著しく、機械的性質が劣る。

【0026】また、(E)ブロックは、共役ジエン重合体ブロックあるいは芳香族ビニル化合物-共役ジエン共重合体ブロックであり、水素添加により、ゴム状のエチレン-ブテン-1共重合体ブロック、あるいは芳香族ビニル化合物-エチレン-ブテン-1共重合体と類似の構造を示す重合体ブロックとなる。

【0027】なお、(E)ブロックに使用される芳香族ビニル化合物の使用量は、(E)ブロックを構成するモノマーの35重量%以下、好ましくは30重量%以下、さらに好ましくは25重量%以下であり、35重量%を超えると、(E)ブロックのガラス転移温度が上昇し、低温特性、柔軟性が劣る。また、(E)ブロックの共役ジエン部分のビニル結合含量は、25~95%、好ましくは25~75%、さらに好ましくは25~55%であり、25%未満あるいは95%を超えると、水素添加により、例えば、共役ジエンがブタジエンの場合、それぞれ、ポリエチレン連鎖、ポリブテン-1連鎖に由来する結晶構造を示し、樹脂状の性状となり、柔軟性が劣る。

【0028】また、(ロー3)水添ジエン系重合体を構成する水添前重合体において、(D)ブロックと(E)ブロックの割合は、通常、(D)ブロック5~90重量%、好ましくは10~80重量%、(E)ブロック95~10重量%、好ましくは90~20重量%〔ただし、(D)+(E)=100重量%〕である。(D)ブロックが5重量%未満、(E)ブロックが95重量%を超える場合には、結晶性の重合体ブロックが不足し、(ロー3)成分の力学的性質が劣るため、好ましくない。また、(D)ブロックが90重量%を超え、(E)ブロックが10重量%未満の場合は、(ロー3)成分の硬度が上昇し、好ましくない。なお、(D)ブロックの好ましい数平均分子量は、0.25万~63万、さらに好ましくは1万~48万である。また、(E)ブロックの好ましい数平均分子量は、0.5万~66.5万、さらに好ましくは2万~54万である。

【0029】なお、(ロー3)水添ジエン系重合体を構成する水添前重合体は、カップリング剤を添加することにより、下記一般式で表されるような、重合体分子鎖が延長または分岐されたブロック共重合体であってもよい。



〔式中、(D)、(E)は上記に同じ。nは2~4の整数、Xはカップリング剤残基を示す。〕

この際のカップリング剤としては、上記(ロー1)成分に使用されるものと同様である。

【0030】以上の水添前重合体の水素添加されることにより、該重合体の共役ジエン部分の二重結合が水素添加されることによって、水添ジエン系重合体である(ロー3)成分が得られる。ここで、共役ジエンの二重結合

は、その80%以上が水素添加されていることが必要であり、好ましくは90%以上、さらに好ましくは95~100%である。共役ジエン部分の二重結合の水素添加率が80%未満では、熱可塑性エラストマーの熱安定性、耐久性が劣る。また、(ロー3)成分の数平均分子量は、5万~70万、好ましくは10万~60万である。5万未満では、耐熱性、強度、流動性、加工性が低下し、一方、70万を超えると、流動性、加工性、柔軟性が劣る。(ロー3)成分は、例えば、特開平3-1289576号公報に開示されている方法によって得ることができる。

【0031】本発明に使用される(ロ)水添ジエン系重合体は、官能基で変性した変性水添ジエン系重合体でもよい。この変性水添ジエン系重合体は、水添ジエン系重合体に、例えば、カルボキシル基、酸無水物基、ヒドロキシル基、エポキシ基、ハロゲン原子、アミノ基、イソシアネート基、スルホニル基およびスルホネート基の群から選ばれた少なくとも1種の官能基を含有させてなるものである。この官能基を含有させる方法としては、①官能基を有する、共役ジエンあるいは芳香族ビニル化合物を用い、単量体の官能基を保護した状態で共重合してブロック共重合体を得て、重合完結後、脱保護を行なう手法で重合中に付加させる方法、②官能基を有するラジカル重合性単量体を既知のグラフト化反応によって水添ジエン系重合体に付加させる方法、③官能基を含有する単量体を用い、有機過酸化物またはアゾ化合物の存在下もしくは非存在下に、水添ジエン系重合体をニーダー、ミキサー、押し出し機などを用いて混練りし、官能基を付加させる方法などが挙げられる。

【0032】これらのいずれの方法を用いても、効率的に官能基を含有させることができるが、工業的には、上記①~③の方法が簡便であり、効果的である。この変性水添ジエン系重合体中の官能基の含有量は、通常、水添ジエン系重合体を構成する分子に対して、0.01~10モル%、好ましくは0.1~8モル%、さらに好ましくは0.15~5モル%である。水添ジエン系重合体に官能基を付加する単量体の好ましい例としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、アリルグリシジルエーテル、ヒドロキシエチレングリコール、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、メタクリル酸ジメチルアミノエチルなどが挙げられる。

【0033】次に、本発明の組成物に使用される(ハ)炭素数3以上の α -オレフィンを主成分とする結晶性 α -オレフィン系重合体としては、ポリプロピレン、ポリ1-ブテン、ポリ4-メチル-1-ペンテン、ポリ1-ヘキセン、プロピレン-エチレン共重合体、プロピレン-1-ブテン共重合体などが挙げられる。これらのう

ち、ポリプロピレン、ランダムもしくはブロックエチレン-プロピレン共重合体が好ましい。

【0034】(ハ)成分は、結晶性であり、具体的にはn-デカン不溶分が50重量%以上、好ましくは60重量%以上、さらに好ましくは70重量%以上のものである。n-デカン不溶分が50重量%未満のものを用いると、得られる熱可塑性エラストマー組成物の機械的強度、成形加工性が損なわれる場合がある。

【0035】次に、本発明に使用される(ニ)エチレン系重合体としては、ポリエチレン、あるいはエチレンと炭素数が3~10のプロピレン、ブテン-1、4-メチル、ペンテン-1、ヘキセン-1、オクテンなどの α -オレフィンとの共重合体、またはエチレンと酢酸ビニル、アクリル酸などとの共重合体であってもよい。

(ニ)成分の重合方法は、特に制限されないが、バナジウム系触媒、チタン系触媒、メタロセン系触媒などの公知の触媒の存在下で重合される。なお、(ニ)成分は、エチレン含有量が90重量%以上であることが好ましい。エチレン含有量が90重量%未満では、得られる組成物の機械的強度が不足する。

【0036】本発明の組成物に使用される上記(イ)~(ハ)成分の配合量は、(イ)オレフィン系共重合ゴムが10~90重量%、好ましくは30~80重量%、さらに好ましくは50~75重量%、(ロ)水添ジエン系重合体が1~80重量%、好ましくは20~60重量%、さらに好ましくは30~60重量%、(ハ)炭素数3以上の α -オレフィンを主成分とする結晶性 α -オレフィン系重合体が1~80重量%、好ましくは3~50重量%、さらに好ましくは5~40重量%、(ニ)エチレン系重合体が1~80重量%、好ましくは3~50重量%、さらに好ましくは5~40重量%〔ただし、(イ)+(ロ)+(ハ)+(ニ)=100重量%〕である。

【0037】ここで、(イ)オレフィン系共重合ゴムの配合量が10重量%未満であると、得られる組成物のゴム弾性および柔軟性が悪化するようになる。一方、

(イ)成分が90重量%を超えると、得られる組成物の成形加工性、機械的強度が悪化する。また、(ロ)成分が1重量%未満では、得られる組成物の弾性回復性および機械的強度が劣り、一方、80重量%を超えると、得られる組成物の耐熱性や流動性が劣る。さらに、(ハ)成分が5重量%未満であると、得られる組成物の耐熱性が悪化し、一方、80重量%を超えると、得られる組成物の柔軟性が悪化する。さらに、(ニ)成分が1重量%未満では、得られる組成物の弾性回復性および機械的強度が劣り、一方、80重量%を超えると、得られる組成物の柔軟性が不足する。

【0038】次に、本発明に用いる(ホ)成分の鉱物油系軟化剤としては、ナフテン油、パラフィン系鉱物油を用いることができる。このような油展により、加工性、

柔軟性がさらに向上する。この場合、油展量は、上記

(イ)~(ニ)成分の合計量100重量部に対して、0~200重量部、好ましくは0~100重量部、さらに好ましくは0~50重量部である。(ホ)鉱物油系軟化剤の油展量が、200重量部を超えると、得られる組成物の機械的強度が劣るとともに、組成物表面に鉱物油の成分が析出するので好ましくない。

【0039】本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、上記(イ)~(ニ)成分、さらにこれらの成分に必要な応じて配合される(ホ)成分を主成分とする組成物を、ゴム用架橋剤の存在下で動的に熱処理されて得られる。

【0040】本発明に用いられるゴム用架橋剤は、特に限定されないが、通常、オレフィン系共重合ゴムの加硫に用いられる架橋剤を用いることが好ましい。その中で、好ましいものは、有機過酸化物、あるいはフェノール樹脂架橋剤である。

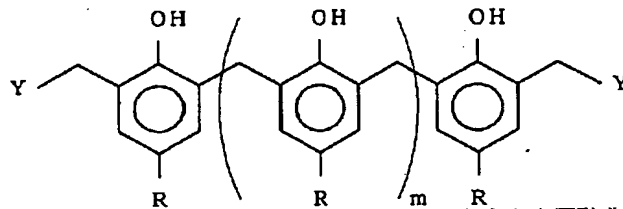
【0041】このうち、有機過酸化物としては、例えばジクミルパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2, 5-ジメチル-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3, 1, 3-ビス(*t*-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、1, 1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、*n*-ブチル-4, 4-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)バレレート、ベンゾイルパーオキサイド、*p*-クロロベンゾイルパーオキサイド、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、ジアセチルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキサイドなどが挙げられる。

【0042】これらの有機過酸化物のなかでも、ゴムと樹脂成分をより分散させた後に、分解開始する有機パーオキサイドが好ましく、例えば、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)-*n*-ヘキシン-3, 2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン、1, 3-ビス(*t*-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼンが挙げられ、特に分解温度の高い2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)-*n*-ヘキシン-3が最も好ましい。

【0043】有機過酸化物とともに適当な架橋助剤を存在させると、均一かつ緩やかな架橋反応が期待できる。架橋助剤としては、イオウ、*p*-キノンジオキシム、*p*, *p'*-ジベンゾイルキノンジオキシム、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールアロパントリメタクリレート、ジアリールフタレート、ジアリールフタレート、テトラアリールオキシエタン、トリアリールシアヌレート、ジアリールフタレート、テトラアリールオ

キシエタン、トリアリールシアヌレート、N, N-*m*-フェニレンビスマレイミド、無水マレイン酸、ジビニルベンゼン、ジ(メタ)アクリル酸亜鉛などが用いられる。好ましくは、N, N-*m*-フェニレンビスマレイミド、*p*, *p*'-ジベンゾイルキノンジオキシム、ジビニルベンゼンを用いるのが望ましい。また、N, N-*m*-フェニレンビスマレイミド単独で、架橋剤として用いることもできる。

【0044】これらの有機過酸化物は、(イ)オレフィン系共重合ゴム、(ロ)水添ジエン系重合体、(ハ)オレフィン系重合体、(ニ)エチレン系重合体、および後記のような任意成分の合計量100重量部に対して、0.02~1.5重量部、好ましくは0.05~1.0重量部の割合で配合して用いられる。有機過酸化物が、0.02重量部未満では、共重合ゴム成分の部分架橋が不足し好ましくなく、一方、1.5重量部を超えると、共重合ゴムおよび樹脂成分に対し、均一かつ緩和な架橋または分解をもたらせることができなくなり、不均質な組成物となり好ましくない。



【0048】ここで、*m*は0~10の整数、*Y*は水酸基またはハロゲン原子であり、*R*は炭素数1~15の飽和炭化水素基である。上記物質は、例えば、米国特許第3,287,440号明細書および同3,709,840号明細書に記載されているように、ゴム用架橋剤として一般的に使用されている。この架橋剤は、アルカリ触媒中において、置換フェノールとアルデヒドの縮重合により得られる。

【0049】上記フェノール系樹脂架橋剤の使用量は、(イ)オレフィン系共重合ゴム、(ロ)水添ジエン系重合体、(ハ)オレフィン系重合体、(ニ)エチレン系重合体、および後記のような任意成分の合計量100重量部に対して、0.5~15重量部の範囲である。このフェノール系樹脂架橋剤の使用量が、0.5重量部未満では、動的架橋における架橋密度が低く、得られる組成物の耐油性、形状回復性が充分でなく、一方、15重量部を超えると、得られる組成物の柔軟性が損なわれる。この架橋剤の好ましい使用量は、上記各成分の合計量100重量部に対し、1~10重量部、さらに好ましくは2~8重量部の範囲である。フェノール系樹脂架橋剤は、単独で利用できるが、架橋速度を調節するために、架橋促進剤と併用することもできる。架橋促進剤としては、塩化第一スズ、塩化第二鉄の金属ハロゲン化物、塩素化ポリプロピレン、臭化ブチルゴム、クロロプレンゴムなどの有機ハロゲン化物を用いることができる。また、酸

【0045】また、上記の各種架橋助剤は、(イ)オレフィン系共重合ゴム、(ロ)水添ジエン系重合体、

(ハ)オレフィン系重合体、および後記のような任意成分の合計量100重量部に対し、3重量部以下、好ましくは0.2~2重量部の割合で用いることが望ましい。配合割合がこれより多いと、有機過酸化物の配合量が多い場合には架橋反応が進み、その結果、部分架橋型熱可塑性エラストマー組成物の均一化が失われて、加工性が低下するようになり、一方、有機過酸化物の配合量が少なすぎる場合には、未反応の単量体として部分架橋型熱可塑性エラストマー組成物中に残存し、それを成形加工する際の熱履歴により、物性の変化を生じたりするため、過剰の使用は避けるべきである。また、架橋助剤は、2種以上併用してもよい。

【0046】一方、本発明に使用するフェノール系樹脂架橋剤は、下記一般式で表わされる物質である。

【0047】

【化1】

化亜鉛のような金属酸化物やステアリン酸などの分散剤を用いればより好ましい。

【0050】本発明の熱可塑性エラストマー組成物を得るには、以上の(イ)成分、(ロ)成分、(ハ)成分、(ニ)成分と(ホ)成分のほかに、用途に応じ、機械的強度、柔軟性、成形加工性を阻害しない程度の量の酸化防止剤、帯電防止剤、耐候剤、紫外線吸収剤、滑剤、ブロッキング防止剤、シール性改良剤、結晶核剤、難燃化剤、防菌・防カビ剤、粘着付与剤、上記鉱物油系軟化剤以外の他の軟化剤・可塑剤、酸化チタン、カーボンブラックなどの着色剤、ガラス繊維、炭素繊維、金属繊維、アラミド繊維、ガラスビーズ、マイカ、炭酸カルシウム、チタン酸カリウムウイスキー、タルク、硫酸バリウム、ガラスフレーク、フッ素樹脂などの充填剤、イソブチレン-イソプレン共重合体などの上記以外のゴム質重合体、上記以外の熱可塑性樹脂などを配合することができる。

【0051】本発明の熱可塑性エラストマー組成物の製造は、各成分の良好な分散が得られれば、いかなる方法を採用してもよく、特に限定されるものではない。通常、ゴム・樹脂工業に使用されるロールミル、バンバリーミキサー、加圧ニーダーなどの密閉型混練り機、または一軸押し出し機、二軸押し出し機などの混練り機によって、各成分を熔融混練りする。ここで、上記組成物を動的に熱処理するには、混練り機の温度(混練り温度)

を、少なくとも(イ)～(ニ)の成分が溶融する温度、通常、120～280℃、好ましくは150～240℃の範囲で行うのが望ましい。混練り温度が120℃未満では、(イ)～(ニ)成分の溶融が不十分となり好ましくなく、一方、280℃を超えると架橋剤の反応速度が早く、分散が不十分となるので好ましくない。

【0052】本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、機械的強度を損なうことなく、柔軟性、成形加工性が付与されていることを生かして、従来の軟質塩化ビニル系樹脂が使用されている、自動車の内・外装部品・弱電部品のパッキンやハウジングなどの部品、工業用部品、防水シート部品などに使用することができる。

【0053】

【実施例】以下、本発明を実施例を挙げてさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に何ら制約されるものではない。なお、実施例中、部および%は特に断らない限り重量基準である。また、実施例中の各種の測定は、以下の方法によった。

【0054】n-デカン不溶分

結晶性 α -オレフィン系重合体5.0gを、n-デカン150mlに150℃の温度で溶解させ、室温まで冷却したのち、一昼夜放冷し、析出物(不溶分)を遠心分離(23,000rpm、30分間)を2回実施して分離し、測定した析出物(不溶分)重量の、溶解させた α -オレフィン系重合体の総重量に対する比率をパーセント表示した。

数平均分子量

数平均分子量は、トリクロルベンゼンを溶媒にして、135℃におけるゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)を用いて、ポリスチレン換算で求めた。

【0055】硬度(JIS A)

JIS K6301に準拠して測定した。

圧縮永久歪

JIS K6301に準拠し、25%圧縮下で22時間保持し、その後、圧縮を解除し、1時間放置後の回復率から求めた。圧縮永久歪の小さいほど、弾性回復性が良い。

100%モジュラス(M100)、引張強さおよび最大伸び

JIS K6301に準拠して測定した。

流動性

MFR(メルトフローレート)を下記の条件にて流動性を測定した。

温度; 230℃

荷重; 10kg

【0056】実施例および比較例で用いたポリマーは、以下のものである。

EP1

エチレン-プロピレン-エチリデンノルボルネン共重合ゴム[エチレン含有量72%、パラフィン系オイル75

phr油展、日本合成ゴム(株)製、EP98A]

EP2

エチレン-プロピレン-ジシクロペンタジエン共重合ゴム[エチレン含有量70%、日本合成ゴム(株)製、EP75F]

EP3

エチレン-プロピレン-エチリデンノルボルネン共重合ゴム[エチレン含有量72%、日本合成ゴム(株)製、EP57P]

EP4

エチレン-プロピレン共重合ゴム[エチレン含有量73%、日本合成ゴム(株)製、EP07P]

EO1

エチレン・1-オクテン共重合体[エチレン含有量76%、ダウ・ケミカル社製、ENGAGE EG8100]

【0057】PP1

プロピレン-エチレンブロックポリマー[n-デカン不溶分93.5%、三菱化学(株)製、BC5C]

PP2

プロピレン-エチレンランダムポリマー[n-デカン不溶分92.2%、三菱化学(株)製、EX6]

PP3

ポリプロピレン[n-デカン不溶分98.7%、三菱化学(株)製、FL6CK]

【0058】PE1

低密度ポリエチレン[三菱化学(株)製、LJ800]

PE2

線状低密度ポリエチレン[三菱化学(株)製、UF423]

PE3

高密度ポリエチレン[三菱化学(株)製、FY50D]

PE4

エチレン・1-ヘキセン共重合体[三菱化学(株)製、SF240]

EO2

エチレン・1-オクテン共重合体[ダウ・ケミカル社製、AFFINITYFM1570]

【0059】水添ジエン系重合体A

水添ジエン系重合体A(以下「重合体A」ともいう)は、日本合成ゴム株式会社製のもので、スチレンとブタジエンのランダム共重合体のブタジエン部分の二重結合を水添したものであり、全結合スチレン含量は4%、水添前のブタジエン部分のビニル結合含量(1,2-結合含量)が80%で、全数平均分子量は30万の水添ランダム共重合体。

【0060】水添ジエン系重合体B

水添ジエン系重合体B(以下「重合体B」ともいう)は、日本合成ゴム株式会社製のもので、A-B-C構造[Aはポリスチレンブロック、Bはビニル結合(1,2

ー結合) 含量の多いポリブタジエン、Cはビニル結合含量の少ないポリブタジエンで、BおよびCはブタジエン部の二重結合が水添されている) を有し、B部のビニル結合含量が39%、C部のビニル結合含量が15%で、全数平均分子量が15万の水添ブロック重合体。

【0061】水添ジエン系重合体C

水添ジエン系重合体C (以下「重合体C」ともいう) は、日本合成ゴム株式会社製のもので、D-E-D構造〔Dはビニル結合(1, 2-結合) 含量の少ないポリブタジエン、Eはビニル結合含量の多いポリブタジエンで、それぞれのブタジエン部分の二重結合が水添されている) を有し、D部のビニル結合含量が15%、E部のビニル結合含量が35%で、全数平均分子量が30万の水添ブロック重合体。

【0062】水添ジエン系重合体D

水添ジエン系重合体D (以下「重合体D」ともいう) は、日本合成ゴム株式会社製のもので、D-E-D構造〔Dはビニル結合(1, 2-結合) 含量の少ないポリブタジエン、Eはビニル結合含量の多いポリブタジエンで、それぞれのブタジエン部分の二重結合が水添されている) を有し、D部のビニル結合含量が15%、E部のビニル結合含量が80%で、全数平均分子量が30万の水添ブロック重合体。

【0063】SEBS

水添スチレン-ブタジエン-スチレンブロックポリマー〔シェル(株) 製、Krayton 1657〕

SEPS

水添スチレン-イソプレン-スチレンブロックポリマー〔クラレ(株) 製、SEPTON2023〕

【0064】鉱物油系軟化剤

パラフィン系軟化剤〔出光興産(株) 製、PW-90〕

フィラー

重質炭酸カルシウム〔丸尾カルシウム(株) 製、スーパーS〕

【0065】架橋剤1

2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)-ヘキシン-3〔日本油脂(株) 製、パーヘキシン25B-40〕

架橋剤2

N, N-m-フェニレンビスマレイミド〔大内新興化学工業(株) 製、バルノックPM〕

架橋剤3

臭素化アルキルフェノールホルムアルデヒド〔田岡化学(株) 製、タッキロー250〕

【0066】添加剤1

亜鉛華〔堺化学(株) 製、亜鉛華1号〕

添加剤2

ステアリン酸〔花王(株) 製、ルナックS-30〕

【0067】実施例1~35、比較例1~15

表1~7に示す配合処方により、以下の手順に従い、組成物を調製した。まず、槽内温度が180℃に設定された加圧式ニーダー〔森山製作所(株) 製、内容量10リットル〕へ、ポリマー、軟化剤およびフィラーを投入した。60秒間予備混合したのち、架橋系を投入し、480秒間、動的に熱処理を行い、排出した。排出された組成物を、フィーダールーダー〔森山製作所(株) 製〕に投入し、押し出されたストランドをベレタイザーでカッティングし、ペレットを得た。

【0068】得られた組成物(ペレット)を、0.5ozの射出成形機で2mm厚のシートを作製し、試験に供した。硬度(JIS A)、永久伸びおよび引張強さの評価については、シートからダンベルカッターにて所定の試験片に打ち抜いた。また、圧縮永久歪の評価については、上記射出成形機にて作製した2mm厚のテストピースを用い、打ち抜き後、積み重ねによって規定の寸法になるように調整し、試験に供した。結果を、表1~7に示す。

【0069】実施例1~36と比較例1~16との比較から明らかなように、本発明の組成物は、以下の点で優れている。すなわち、本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、機械的強度を損なうことなく、柔軟な性質を発現し、弾性回復性に優れるとともに、成形加工性に必要な流動性も良好である。これに対し、比較例1~9の組成物は、(ロ)および(ニ)成分が含まれていないので、同硬度で比較した場合、機械的強度が劣っている。また、100%モジュラス(M100)が高く、柔軟性に欠け、硬い感触を与えるので好ましくない。比較例10および比較例11の組成物は、(イ)成分の配合比が本発明の範囲外であり、比較例10は100%モジュラスが高く、硬い感触を与えるので好ましくなく、比較例11は流動性が著しく劣り好ましくない。比較例12は、(ロ)成分の配合比が本発明の範囲外であることから、流動性が著しく劣り好ましくない。比較例13は、(ハ)成分の配合比が本発明の範囲外であり、流動性が劣り好ましくない。比較例14は、(イ)および(ニ)成分の配合比が本発明の範囲外であり、柔軟性が劣るので好ましくない。比較例15は、(ホ)成分の配合比が本発明の範囲外であり、機械的強度および弾性回復性が劣るので好ましくない。

【0070】

【表1】

実施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9
配合処方 (部)									
EP 1	53	53	53	53	60	40	30	60	46
重合体C	20	20	20	20	20	20	20	10	30
PP 1	9	9	13	18	5	10	20	10	8
PE 2	18	18	14	9	15	30	30	20	16
架橋剤 1	-	0.8	-	-	-	-	-	-	-
架橋剤 2	-	0.3	-	-	-	-	-	-	-
架橋剤 3	1.0	-	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
添加剤 1	1.0	-	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
添加剤 2	0.3	-	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
物性									
硬度 (JIS A)	75	78	78	80	69	85	90	78	75
圧縮永久歪 (%)	30	29	35	36	27	35	37	40	28
M100(kgf/cm ²)	32	35	36	38	26	45	56	35	31
引張強さ (kgf/cm ²)	145	135	125	120	125	165	180	125	156
最大伸び (%)	760	610	730	700	780	700	680	700	780
MFR (g/10min)	6.6	4.3	10.3	13.5	4.7	8.4	10.3	3.8	8.3

【0071】

【表2】

実施例	10	11	12	13	14
配合処方 (部)					
EP 1	30	30	30	30	20
重合体C	20	20	10	10	40
PP 1	10	40	10	50	10
PE 2	40	10	50	10	20
架橋剤 1	-	-	-	-	-
架橋剤 2	-	-	-	-	-
架橋剤 3	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
添加剤 1	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
添加剤 2	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
物性					
硬度 (JIS A)	87	95	92	95	90
圧縮永久歪 (%)	34	41	38	38	39
M100 (kgf/cm ²)	46	70	48	50	43
引張強さ (kgf/cm ²)	210	140	180	130	250
最大伸び (%)	710	450	650	420	610
MFR (g/10min)	8.7	15.3	9.3	18.9	9.8

【0072】

【表3】

実施例	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
配合処方(部)										
BP1	53	53	53	53	53	53	-	-	-	-
EP2	-	-	-	-	-	-	53	-	-	-
EP3	-	-	-	-	-	-	-	53	-	-
EP4	-	-	-	-	-	-	-	-	53	-
EO1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	53
重合体C	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
PP1	9	9	9	9	-	-	9	9	9	9
PP2	-	-	-	-	9	-	-	-	-	-
PP3	-	-	-	-	-	9	-	-	-	-
PE1	18	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PE2	-	-	-	-	18	18	18	18	18	18
PE3	-	18	-	-	-	-	-	-	-	-
PE4	-	-	18	-	-	-	-	-	-	-
EO2	-	-	-	18	-	-	-	-	-	-
架橋剤1	-	-	-	-	-	-	-	-	0.8	0.8
架橋剤2	-	-	-	-	-	-	-	-	0.3	0.3
架橋剤3	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	-	-
添加剤1	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	-	-
添加剤2	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	-	-
物性										
硬度 (JIS A)	74	77	75	74	75	77	83	84	82	88
圧縮永久歪 (%)	28	31	31	29	32	35	44	45	42	48
M100 (kgf/cm ²)	31	33	32	33	35	27	20	22	21	22
引張強さ (kgf/cm ²)	155	140	120	150	150	130	135	140	110	125
最大伸び (%)	750	730	740	780	750	740	620	650	890	910
MFR (g/10min)	5.3	6.2	8.6	7.1	5.9	5.6	2.3	2.1	1.8	2.0

【0073】

【表4】

実施例	25	26	27	28	29	30	31	32
配合処方(部)								
EP1	53	53	53	53	53	53	53	53
重合体A	-	-	20	-	-	-	-	-
重合体B	-	-	-	20	-	-	-	-
重合体C	-	10	-	-	-	-	20	20
重合体D	20	10	-	-	-	-	-	-
SEBS	-	-	-	-	20	-	-	-
SEPS	-	-	-	-	-	20	-	-
PP1	9	9	9	9	9	9	9	9
PE2	18	18	18	18	18	18	18	18
架橋剤3	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
添加剤1	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
添加剤2	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
鉱物油系軟化剤	-	-	-	-	-	-	20	50
フィラー	-	-	-	-	-	-	-	-
物性								
硬度 (JIS A)	71	73	68	75	75	75	69	58
圧縮永久歪 (%)	31	30	40	34	36	38	25	33
M100 (kgf/cm ²)	30	31	27	35	35	35	29	20
引張強さ (kgf/cm ²)	110	135	145	132	130	125	120	98
最大伸び (%)	820	800	760	780	740	780	910	500
MFR (g/10min)	8.2	7.3	6.6	5.3	5.8	5.4	8.2	15.3

【0074】

【表5】

【表6】

実施例	33	34	35
配合処方 (部)			
EP1	53	53	53
重合体A	-	-	-
重合体B	-	-	-
重合体C	20	20	20
重合体D	-	-	-
SEBS	-	-	-
SEPS	-	-	-
PP1	9	9	9
PE2	18	18	18
架橋剤3	1.0	1.0	1.0
添加剤1	1.0	1.0	1.0
添加剤2	0.3	0.3	0.3
鉍物油系軟化剤	-	20	100
フィラー	30	30	-
物性			
硬度 (JIS A)	77	71	42
圧縮永久歪 (%)	32	28	31
M100 (kgf/cm ²)	37	31	15
引張強さ (kgf/cm ²)	125	125	86
最大伸び (%)	700	870	800
MFR (g/10min)	6.1	7.6	45.3

【0075】

比較例	1	2	3	4	5	6	7	8	9
配合処方 (部)									
EP 1	60	70	70	80	-	-	-	70	70
EP 2	-	-	-	-	70	-	-	-	-
EP 3	-	-	-	-	-	70	-	-	-
EP 4	-	-	-	-	-	-	70	-	-
PP 1	40	30	30	20	30	30	30	-	-
PP 2	-	-	-	-	-	-	-	30	-
PP 3	-	-	-	-	-	-	-	-	30
架橋剤 1	-	-	0.8	-	-	-	0.8	-	-
架橋剤 2	-	-	0.3	-	-	-	0.3	-	-
架橋剤 3	1.0	1.0	-	1.0	1.0	1.0	-	1.0	1.0
添加剤 1	1.0	1.0	-	1.0	1.0	1.0	-	1.0	1.0
添加剤 2	0.3	0.3	-	0.3	0.3	0.3	-	0.3	0.3
物性									
硬度 (JIS A)	94	85	83	76	88	88	86	84	86
圧縮永久歪 (%)	32	28	36	27	33	34	38	30	31
M100 (kgf/cm ²)	80	65	60	51	66	63	62	61	62
引張強さ (kgf/cm ²)	100	85	75	68	70	75	65	80	85
最大伸び (%)	420	430	480	510	410	430	490	450	400
MFR (g/10min)	4.3	3.6	9.2	2.3	2.1	2.3	7.6	3.1	2.3

【0076】

【表7】

比較例	10	11	12	13	14	15
配合処方 (部)						
EP 1	5	94	5	60	1	53
重合体 C	40	3	90	20	2	20
PP 1	30	2	2	-	3	9
PE 2	25	1	3	20	95	18
架橋剤 3	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
添加剤 1	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
添加剤 2	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
鉱物油系軟化剤	-	-	-	-	-	250
物性						
硬度 (JIS A)	96	35	89	65	98	30
圧縮永久歪 (%)	38	24	25	30	80	68
M100 (kgf/cm ²)	120	20	90	35	78	10
引張強さ (kgf/cm ²)	130	115	185	98	120	35
最大伸び (%)	350	610	510	420	390	1200
MFR (g/10min)	2.1	0.01	0.01	0.1	9.3	800

【0077】

【発明の効果】本発明の熱可塑性エラストマー組成物

は、柔軟性および流動性に優れるとともに、機械的強度と弾性回復性のバランスも良好である。また、伸びの小さい部分でのモジュラスが小さく、柔軟な感触を与えることが可能である。従って、軟質塩化ビニル系樹脂が使

用されている、自動車の内・外装部品、弱電部品のパッキンハウジングなどの部品、工業用部品、防水シート部品、ガスケットシール部品などに使用することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 L 23/04	L D D		C 08 L 23/04	L D D
// C 08 F 8/00	M H Z		C 08 F 8/00	M H Z